

二次元赤外分光法による水溶液中における 9-フルオレノン誘導体の振動ダイナミクスの解明

¹神戸大・分子フォト, ²神戸大院・理

○奥田 真紀¹, 太田 薫^{1,2}, 富永 圭介^{1,2}

Vibrational Dynamics of 9-Fluorenone Derivative in Aqueous Solution Studied by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy

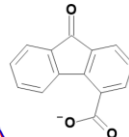
○Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta^{1,2}, Keisuke Tominaga^{1,2}

¹ Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

² Graduated School of Science, Kobe University, Japan

【Abstract】 In this study, we investigated the vibrational frequency fluctuations of the CO stretching mode of 9-fluorenone derivative (9-FL-4-COO⁻) in D₂O with 2D-IR spectroscopy. We found that the frequency-frequency time correlation function (FFTCF) of 9-FL-4-COO⁻ in D₂O decays with a time constant of 2.8 ps. Moreover, by performing the 2D-IR measurement for acetone in D₂O, which possesses smaller hydrophobic group near the vibrational probe, we obtained the decay time constant of 1.6 ps. On the other hand, earlier studies on the vibrational frequency fluctuations of ions in water have revealed that their FFTCFs contain 1-ps decay component. Therefore, our 2D-IR results suggest that the hydrophobic group (*i.e.* fluorene ring) in the vicinity of the vibrational probe of 9-FL-4-COO⁻ plays an important role in the vibrational frequency fluctuations in D₂O.

【序】 水溶液中において、溶質分子周辺には三次元に広がる水素結合ネットワーク構造が形成されている。このネットワーク構造は水素結合の組み替えを伴う水の集団運動により常に変化しているため、動的な溶質-溶媒間相互作用を介して溶質分子の振動状態に“揺らぎ”を引き起こす。これまで、我々は水溶液中における種々のイオン (SCN⁻や N₃⁻など)の振動数揺らぎを赤外 3-パルスフォトンエコー法により調べてきた [1]。その結果、水溶液中におけるイオンの振動数揺らぎの時定数はイオンの種類に依存せずに約 1 ps であった。また、D₂O 中の希釈 HOD に対する非線形赤外分光実験との比較により [2]、このイオンの振動数揺らぎはバルク水の水素結合ダイナミクスを反映していると考えられている。

本研究では、9-フルオレノン誘導体(9-FL-4-COO⁻、 図 1)を溶質分子として用い、D₂O 中における 9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎを二次元赤外(2D-IR)分光法により測定した。9-FL-4-COO⁻は疎水性のフルオレン環を有しているため、水溶液中のイオンとの比較により、疎水性効果が溶質分子の振動数揺らぎに及ぼす影響を調べることができる。

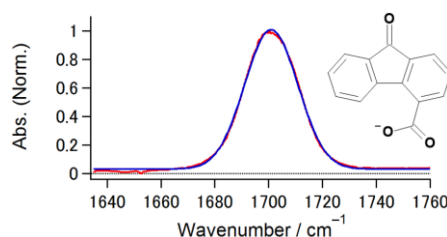


Fig. 1. IR absorption spectrum of the CO stretching mode of 9-FL-4-COO⁻ in D₂O. The red and blue lines represent the experimental data and fitting result with a Gaussian function, respectively. Molecular structure of 9-FL-4-COO⁻ is shown in the right-top.

【実験方法】 自作の光パラメトリック増幅器から発生させた2色の近赤外光の差周波発生により、目的の赤外パルス光(中心波数： $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$)を得た。2D-IR分光法では、この赤外パルス光を3つに分け、2つをポンプ光、残り1つをプローブ光とし、ポンプ-プローブ配置で試料に照射した。ここで、2つのポンプ光の遅延時間を τ 、2番目のポンプ光とプローブ光の遅延時間を T と定義する。ある特定の T において、 τ をスキャンしながらプローブ光スペクトルの強度変化を測定し、時間領域から波数領域へとフーリエ変換($\tau \rightarrow \omega_1$)することにより、2D-IRスペクトルを得た。

【結果・考察】 図1に D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の赤外吸収スペクトルを示す。この吸収バンドは単一のガウス関数で再現でき、中心波数は 1701.3 cm^{-1} 、バンド幅は 22.9 cm^{-1} であった。図2(a)に $T = 0.2\text{ ps}$ および 4 ps における D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の2D-IRスペクトルを示す。 $T = 0.2\text{ ps}$ における2D-IRスペクトルは対角方向に伸びているのに対し、 $T = 4\text{ ps}$ では円形に近づいているのが分かる。これは、時間 T の間に振動数 ω_1 と ω_3 の相関が失われていることを表している。本研究では、2D-IR信号の稜線の傾き(Center Line Slope; CLS)[3]を用いてこの形状変化を定量化し、 D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎを特徴づけた。図2(b)に各時刻 T における9-FL-4-COO⁻の2D-IRスペクトルから得られたCLSを示す。単一の指数関数を用いたフィッティング解析から、 D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎは 2.8 ps の時定数で特徴づけられることが分かった。更に、9-FL-4-COO⁻よりも小さな疎水性基を持つアセトンに対して、同様の測定・解析を行った結果、CLS曲線の減衰は 1.6 ps の時定数で特徴づけられた。本研究のアセトンと先行研究のイオン[1]の振動数揺らぎが類似した時定数で特徴づけられたことから、9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎはフルオレン環からの疎水性効果の影響を反映している可能性が示唆される。

現在、 H_2O 中の9-FL-4-COO⁻に対する分子動力学(MD)計算を用いた計算機実験を行っている。講演では、MD計算の解析結果を示しつつ、本研究で明らかになった D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の遅い振動数揺らぎに関して詳細な議論を行う。

【参考文献】

- [1] K. Ohta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012).
 [2] J. D. Eaves *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9424 (2005).
 [3] K. Kwak *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 124503 (2007).

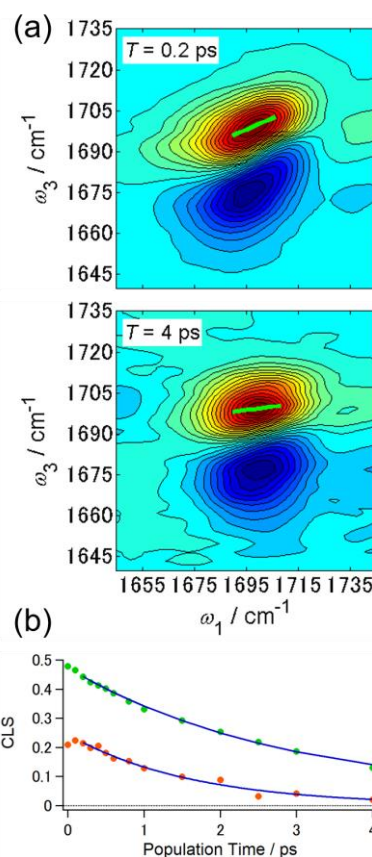


Fig. 2. (a) 2D-IR spectra of the CO stretching mode of 9-FL-4-COO⁻ in D_2O measured at $T = 0.2\text{ ps}$ and 4 ps . The green lines represent the center lines of the 2D-IR signals originated from the $\nu = 0 - 1$ vibrational transition. (b) CLS decay curves of 9-FL-4-COO⁻ (green) and acetone (orange) in D_2O . The closed circles correspond to the experimentally obtained CLS. The blue lines represent the fitting results.

広帯域分光法及び分子動力学シミュレーションによるグアニジウムイオン及びテトラメチルアンモニウムイオンの水和水のダイナミクス

¹神戸大院理, ²神戸大分子フォト

○奈良隆史¹, 奥田真紀², 太田薫^{1,2}, 富永圭介^{1,2}

Dynamics of Hydration Water around Guanidinium Ion and Tetramethylammonium Ion Studied by Broadband Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation

○Takafumi Nara¹, Masaki Okuda², Kaoru Ohta^{1,2}, Keisuke Tominaga^{1,2}

¹Department of Science, Kobe University, Japan

²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

【Abstract】 Water molecules form characteristic three dimensional network structures via hydrogen bonds, and dynamics of these structures play an important role in biological systems. In this study, we measured the complex dielectric constant (200 MHz ~ 2 THz) and absorption spectra (100 cm⁻¹ ~ 4000 cm⁻¹) of aqueous solutions with guanidinium chloride (GdmCl) and tetramethylammonium chloride (TMACl) in a concentration range of 50 mM to 400 mM. We also conducted the molecular dynamics (MD) simulations of these ions in order to reveal microscopic details of hydration water around these ions. We found that in order to analyze the complex dielectric spectra of water satisfactorily we need six components. It is found that the reorientational relaxation time of hydration water around Gdm⁺ is independent of the concentration in the concentration range investigated in this study. In the case of TMA⁺, the relaxation becomes slower as the concentration increases. From these results and the analysis of MD simulation, we constructed a hydration model of these ions.

【序】水は水素結合により三次元的なネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造は絶えず生成・開裂、また組み換えを起こし、水分子の集団的な運動を引き起こす。そのため、液体の水は、他の物質では見られない特異な性質を持つ。水はマイクロ波領域から中赤外領域にわたる広い周波数領域に水素結合が関連する特徴的な運動成分を持つ。我々は、近年、複数の分光装置を用いて、

MHz 帯から中赤外領域における液体の複素誘電率スペクトルの“完全”測定を行っている。すなわち、全ての周波数帯での測定が可能で、切れ目なくスペクトルを得ることができる。特に、サブテラヘルツ (THz) 帯では、スパイラル型の光伝導アンテナを用いた時間領域分光装置を用いて、30 GHz を最低周波数とする複素誘電率の精密測定が可能である。これにより、水の複素誘電率の完全な解析を行うことができる。

本研究では、有機イオンを含む水溶液に注目する。イオンが水素結合ネットワークに与える影響の大きさの序列として、Hofmeister 系列が知られており、その分子論的な解釈については多くの水和水モデルが提唱されてきた。本研究では、親水基を持つグアニジウムイオン (Gdm⁺) 及び疎水基を持つテトラメチルアンモニウムイオン (TMA⁺) を溶質として選び (Figure 1)、広帯域 (200 MHz ~ 4000 cm⁻¹) における分光測定を行い、濃度変化から有機イオン周辺の水和水の挙動を調べ、さらに分子動力学 (MD) シミュレ

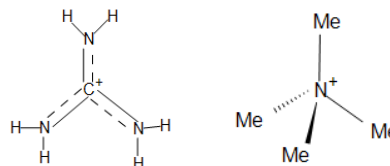


Figure 1. Structures of (a) guanidinium ion (Gdm⁺) and (b) tetramethylammonium ion (TMA⁺).

ーションを行い、有機イオンの水和構造や動的挙動について分子論的な観点から議論することを目的とした。

【方法 (実験・理論)】 本研究では 200 MHz から 4000 cm^{-1} における周波数領域での分光測定及び MD シミュレーションによる理論解析を行った。サンプルとして、塩化グアニジウム水溶液(GdmCl)及び塩化テトラメチルアンモニウム(TMACl)水溶液を 50~400 mM の濃度に調整し測定に用いた。分光実験において、マイクロ波領域(200 MHz から 20 GHz)ではベクトルネットワークアナライザー、サブ THz 領域と THz 領域(3 cm^{-1} から 100 cm^{-1})では時間領域分光法を用いて複素誘電率スペクトルを得た。また、透過型 FT-IR 測定を行い、遠赤外領域(30 cm^{-1} から 700 cm^{-1})では水分子の分子間振動とライブラレーション運動を、中赤外領域(600 cm^{-1} から 4000 cm^{-1})では $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 混合溶媒を用いて水の分子内振動をそれぞれ調べた。これらの測定と合わせて溶液の密度と粘度についても測定を行った。さらに AMBER12 計算プログラムにより 50 mM 相当の各サンプルに対して全 10 ns(NVT 条件、293 K、 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$)において周期境界条件を課し、古典 MD シミュレーション計算を行った。

【結果・考察】 純水のマイクロ波から THz 領域の複素誘電率スペクトルは、2 つの Debye 型緩和及び 3 つの減衰振動によって再現することができる[1]。水溶液においては、伝導率の寄与の他に水と水の成分が加わると考え、その寄与を Debye 型緩和または Cole-Cole 型緩和で表すことを試みた。Cole-Cole 型を用いた場合の結果を Figure 2(a) に示す。この解析において、水と水の回転緩和はバルク水の回転緩和にあたる遅い Debye 型緩和と同程度の緩和時間を持つと考え、それらをまとめて一つの Cole-Cole 型緩和によって表現している(式(1))。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon_{Slow}}{1+(i\omega\tau_{Slow})^\beta} + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{1+i\omega\tau_i} + \sum_j \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} + i \frac{\kappa}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_{inf} \quad (1)$$

Cole-Cole 型緩和は Debye 型緩和に線幅の広がりを出すパラメータ β を取り入れることで、不均一に分布している緩和成分を表現することができる。解析の結果、 TMA^+ 水溶液は純水よりも遅い 10~11 ps の回転緩和を示す一方で、 Gdm^+ 水溶液は純水と同じ回転緩和時間を示し、より緩和成分が不均一な分布を示すことが分かった。 Gdm^+ 、 TMA^+ 水溶液における MD シミュレーションにおいて、溶質分子からの距離に対する全双極子モーメントの相関関数の依存性を Figure 2(b) に示す。縦軸は、相関関数の平均の緩和時間である。純水で緩和時間が距離とともに増加するが、これは水素結合ネットワークの集団性を表わしている。また、 TMA^+ と Gdm^+ はともにその存在により緩和時間が遅くなることがわかるが、 TMA^+ のほうが 15 Å から 25 Å にかけてよりイオンの影響を受けていることがわかる。発表においては、このような TMA^+ と Gdm^+ が溶媒に及ぼす微視的な影響の類似点、相違点について、実験、計算の両面から議論を行う。

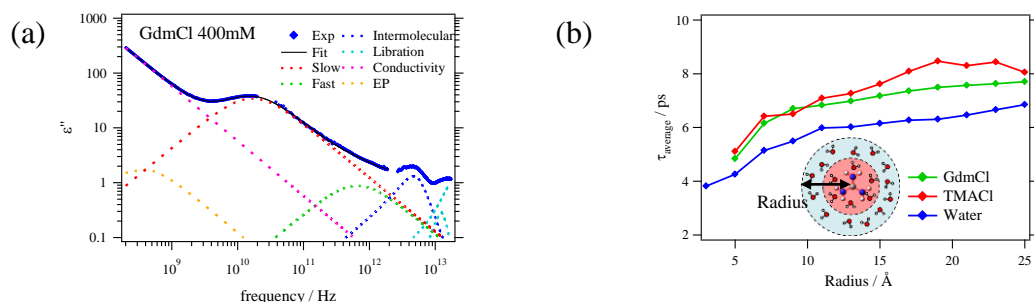


Figure 2. (a) Imaginary part of the dielectric spectrum of GdmCl aqueous solution. (b) Distance dependence of the average relaxation time of the correlation function of the total dipole moment around the ions.

【参考文献】

[1] 中塚真梨子, et al., 第 10 回分子科学討論会, 1P026 (2016).

β -イオン環に置換基を有する4種のカロテノイドの 内部転換および振動エネルギー緩和速度の検討

学習院大理

阿南真郷, ○高屋智久, 岩田耕一

Study on Rates of Internal Conversion and Vibrational Energy Relaxation for Four Carotenoids with Substituents on β -Ionone Rings

Masato Anan, ○Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Internal conversion and vibrational energy relaxation dynamics are observed for four carotenoids, β -carotene, zeaxanthin, canthaxanthin, and astaxanthin, by femtosecond time-resolved near-IR absorption and stimulated Raman spectroscopy. The carotenoid molecules with a carbonyl group at each terminal β -ionone ring exhibit larger rate constants of internal conversion and vibrational energy relaxation than those without a carbonyl group, while hydroxyl groups negligibly affect these processes. The results suggest that energy redistribution from vibrational modes of the conjugated main chain is accelerated because of a partial conjugation between the main chain and the enone group of ionone.

【序】 カロテノイドは中央に1次元の π 共役構造を有する天然色素の一群であり、きわめて多くの種類のカロテノイドが報告されている[1]. カロテノイドの1つである β -カロテンは可視光の吸収によって第二励起一重項 (S_2) 状態に遷移し、サブピコ秒の時定数で最低励起一重項 (S_1) 状態へと内部転換する. 近年, われわれはフェムト秒時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光により, S_2 状態から S_1 状態への内部転換の速度定数だけでなく, 内部転換後の S_1 状態における振動エネルギー再分配の速度定数を評価した[2]. その結果, 内部転換前に β -カロテンが持っていた振動余剰エネルギーは転換の際に同じ振動モードにそのまま保持され, 転換後に他の振動モードへと再分配されることが示された.

このようなカロテノイドのダイナミクスが, カロテノイド末端の構造の違いによっていかに影響を受けるかは興味深い問題である. われわれは手始めに, β -カロテンの末端イオン環にヒドロキシル基とカルボニル基が置換した構造を持つアスタキサンチンを試料とし, 内部転換および振動エネルギー緩和の速度定数を調べた[3]. 得られた速度定数がいずれも β -カロテンに比べて有意に大きかったことから, 末端の置換基が主鎖の励起状態動力学に少なからず影響を与えていることが示唆された. 本研

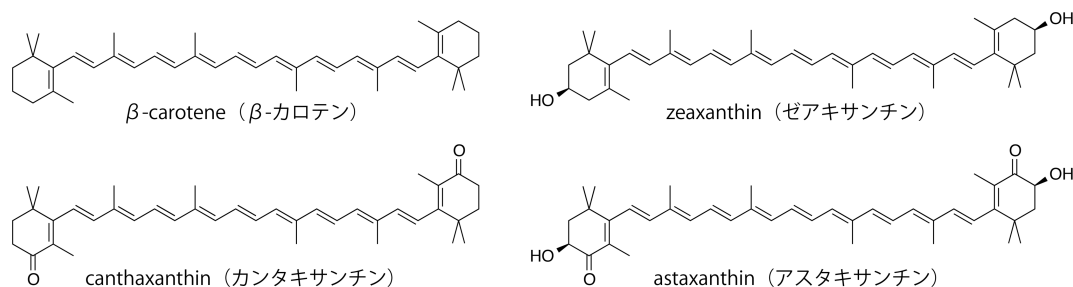


Fig. 1. Structure of carotenoids used in this study.

究では末端の置換基の種類を系統的に変えた4種類のカロテノイド(図1)を用いて、内部転換および振動エネルギー緩和に対する末端置換基の影響を詳細に調べた。

【実験】 フェムト秒時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光計[2,4]を用いてカロテノイドのスペクトル計測を行った。励起波長およびラマン励起波長をそれぞれ480 nm, 1190 nm に調整して測定した。プローブ光の波長範囲は吸収測定で900~1400 nm, 誘導ラマン測定で1300~1550 nmであった。4種類のカロテノイドをそれぞれアセトン溶液とし、2 mm フローセル中を循環させて試料の損傷の蓄積を防いだ。

【結果・考察】 4種類のカロテノイドのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルを測定したところ、いずれの分子についてもS₂状態およびS₁状態に帰属される吸収帯が観測された。吸光度の時間変化からS₂状態およびS₁状態の寿命を見積もった。結果をTable 1に示す。カルボニル基を持つカロテノイドのほうが、カルボニル基を持たないカロテノイドよりも励起状態の寿命が短くなった。

次に、4種類のカロテノイドのフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルを測定した。すべての分子について、S₂状態およびS₁状態のC=C伸縮振動バンドが明瞭に観測された。S₁状態のC=C伸縮振動バンドの極大位置を遅延時間に対してプロットしたところ、カルボニル基の有無によって異なる時間変化が見られた。結果をTable 1およびFig. 2に示す。カルボニル基を持つカンタキサンチンとアスタキサンチンでは、ピーク位置の高波数シフトの時定数は0.3 psと見積もられ、カルボニル基を持たないβ-カロテンとゼアキサンチンでは、時定数は0.8 psとなった。すなわち、カルボニル基がヨノン環に結合していることで振動エネルギー緩和の速度定数が増大し、ヒドロキシル基の有無はほとんど振動エネルギー緩和に影響を与えないことが明らかとなった。

カルボニル基による振動エネルギー緩和速度増大の機構として、カロテノイド主鎖とヨノン環との共役の強さが考えられる。ヨノン環は主鎖に対して30~40°程度傾いており、主鎖と環のC=C結合とは部分的に共役している。カルボニル基がヨノン環に置換することで、部分的な共役を介した、主鎖の振動から環の振動へのエネルギー再分配が加速したと推論される。

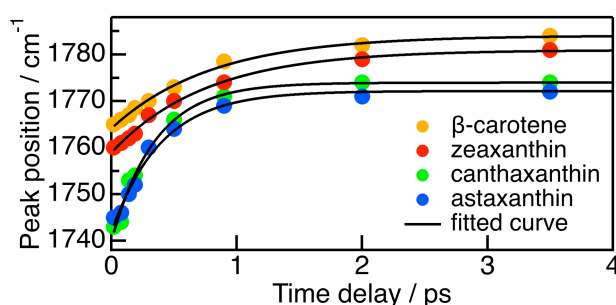


Fig. 2. Time dependence of the peak position of the S₁ C=C stretch band.

Table 1. Time constants obtained by time-resolved near-IR absorption and stimulated Raman measurements

Sample	S ₂ lifetime / ps	S ₁ lifetime / ps	VER ^a time constant / ps
β-carotene	0.18	9.0	0.8
zeaxanthin	0.17	9.0	0.8
canthaxanthin	0.12	5.0	0.3
astaxanthin	0.15	4.9	0.3

^a Vibrational energy relaxation.

【参考文献】

- [1] T. Polívka and V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 1 (2009).
- [2] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [3] 阿南, 高屋, 岩田, 第10回分子科学討論会, 1B18 (2016).
- [4] T. Takaya and K. Iwata, *Analyst* **141**, 4283 (2016).

フェムト秒時間分解赤外分光法による溶液中及びフィルム中での 立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の光励起ダイナミクス

青学大院・理工

○青山 元気, 岡島 元, 坂本 章

Photoexcitation dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene) in solutions and a film studied by femtosecond time-resolved infrared absorption spectroscopy

○Genki Aoyama, Hajime Okajima, Akira Sakamoto

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Self-localized excitations are generated by photoexcitation in conducting polymers. Polarons, which correspond to charge-separated radical ions, are possible self-localized excitations. The analysis of their structures and dynamics are keys of understanding the mechanism of photoconductivity. Regioregular poly(3-hexylthiophene) (*RR-P3HT*) is a typical conducting polymer. So far, we studied photoexcited *RR-P3HT* in a film by picosecond time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy [1]. Here, we focus on its dynamics in solution. The femtosecond TR-IR spectra of *RR-P3HT* both in benzene solution and in a spin-coated film were successfully measured in the spectral range of 1230-1065 cm^{-1} . The spectra can be divided into two temporal components; an exponential decay and an error function decay, which was derived from the recombination model of polarons [3]. The spectra of the latter component resemble the doping-induced IR spectrum of *RR-P3HT* [5]. It suggests that polarons are formed both in solution and in a film. The polarons in solution decay faster than those in a film.

【序】 導電性高分子は、光励起されることで、高分子鎖中にある程度の広がりを持って局在した励起状態を生成する。その構造やダイナミクスを調べることは光導電性の発現機構を理解する上で重要である。局在励起状態の1つにラジカルイオンとジイオンにそれぞれ対応するポーラロンとバイポーラロンがある。これらの電荷分離状態によって光導電性が発現すると考えられている。立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (*RR-P3HT*)は代表的な導電性高分子の1つである。これまでに我々は低温フィルムの*RR-P3HT*に対しピコ秒時間分解赤外(TR-IR)分光測定を行い、ポーラロンの分子構造とダイナミクスを検討してきた[1]。本研究では、フェムト秒時間分解赤外分光測定により溶液中とフィルム中の*RR-P3HT*の過渡赤外吸収を比較することで、溶液中での励起状態の分子構造とダイナミクスを検討した。

【実験】 *RR-P3HT*フィルム試料はクロロホルム溶液からスピンコート法により CaF_2 基板上に製膜した。これをクライオスタット(Oxford Instruments; Optistat-DNV)を用いて77 Kに冷却し、測定した。溶液試料には*RR-P3HT* 170 μg をベンゼン1.5 mLに溶解させたものを用いた。この溶液を光路長200 μm の CaF_2 セルに入れて、室温で測定した。測定はフェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システム[2]で行なった。ポンプ光には波長388 nmの可視光パルス(試料部で3.0 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)を用い、プローブ光には中心波数1160 cm^{-1} の赤外光パルスを用いた。ポンプ光に対してプローブ光の遅延を-400から1500 psの範囲で86点とり、各遅延での積算時間は120 sとした。

【結果・考察】 Fig. 1にベンゼン溶液中とフィルム中のRR-P3HTのTR-IRスペクトルの一部を示す。ただし、全てのスペクトルから-400 psでのスペクトルを差し引いている。フィルム中のTR-IRスペクトル(Fig. 1 (b))とベンゼン溶液中のTR-IRスペクトル(Fig. 1(a))は、類似した波数にピークを持つ。これらのTR-IRスペクトルそれぞれについて、特異値分解を行い、主要な成分の数が2であることを確認した。そこで、赤外吸収の時間変化を指数関数と、ポーラロンの再結合をモデル化した誤差関数[3]とを足し合わせた下記関数[4]で表せると仮定し、TR-IRスペクトル全体をグローバルフィットした。

$$f(\tilde{\nu}; t) = A(\tilde{\nu}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) + B(\tilde{\nu}) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\tau_B}{t}}\right)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は波数、 t は遅延時間、 $A(\tilde{\nu})$ は指数関数成分のスペクトル、 $B(\tilde{\nu})$ は誤差関数成分のスペクトル、 τ_A は指数関数成分の時定数、 τ_B は誤差関数成分の時定数をそれぞれ表す。Fig. 2にベンゼン溶液中とフィルム中の1135 cm^{-1} 付近のピークにおける時間減衰プロットを、Fig. 3にベンゼン溶液中とフィルム中の再構成したスペクトル成分をそれぞれ示す。再構成したスペクトルのうち $B(\tilde{\nu})$ の形状は、ベンゼン溶液中とフィルム中で良く一致し、 FeCl_3 ドーピング誘起IRスペクトル(化学酸化したRR-P3HTのIRスペクトル) [5]とも一致していた。従って $B(\tilde{\nu})$ は、溶液中とフィルム中ともに、光励起によって生じたポーラロンに帰属できる。ベンゼン溶液中では溶媒が電子を受け取ったことにより、ポーラロンが生成したと考えられる。また、フィルム中では2つのRR-P3HT鎖間で電子の授受が起こったことにより、正と負の電荷を持つポーラロンが対になって生成したと考えられる。 $B(\tilde{\nu})$ の時定数 τ_B は、ベンゼン溶液中で約110 ps、フィルム中で約630 psとなり、生じたポーラロンの失活は低温フィルム中よりも室温溶液中で速まることが分かった。

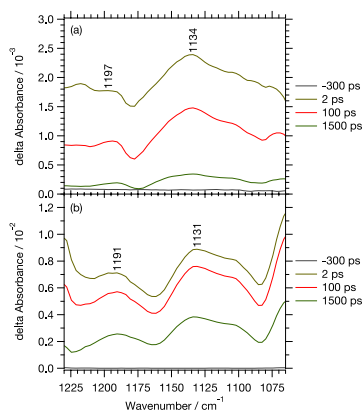


Fig. 1: TR-IR absorption spectra of photoexcited RR-P3HT in (a) benzene solution at room temperature and (b) a spin-coated film at 77 K. The spectra at -400 ps were subtracted from all TR-IR spectra.

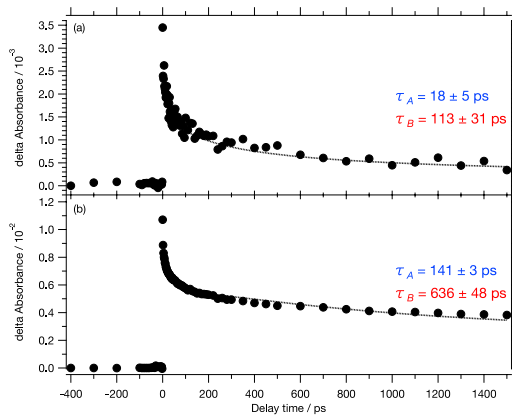


Fig. 2: Plots of the TR-IR absorption intensities probed at $\sim 1135 \text{ cm}^{-1}$, (a) benzene solution at room temperature and (b) a spin-coated film at 77 K. The broken lines are results of global curve fitting by the sum of exponential and error functions.

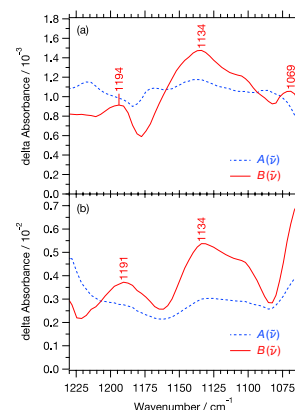


Fig. 3: Reconstructed spectra of exponential (blue broken lines) and error function (red solid lines) components in (a) benzene solution and (b) a spin-coated film.

【参考文献】

- [1] A. Sakamoto, M. Takezawa, *Synth. Met.*, **159**, 809-812 (2009).
- [2] 青山, 岡島, 坂本, 2016年光化学討論会, 3P025 (2016).
- [3] C. V. Shank, R. Yen, R. L. Fork, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1660-1663 (1982).
- [4] A. Sakamoto, O. Nakamura, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16437-16444 (2008).
- [5] Y. Furukawa, H. Takao, J. Yamamoto, S. Furukawa, *Synth. Met.*, **341**, 135-136 (2003).

フェムト秒時間分解インパルスラマン分光法によるジシアノ金(I)錯体会合体における金属間結合生成ダイナミクスの実時間追跡

¹理研・田原分子分光, ²理研・光量子工学領域, ³富山大院・理
○倉持光^{1,2}, 竹内佐年^{1,2}, 岩村宗高³, 野崎浩一³, 田原太平^{1,2}

Direct Observation of the Tight Au-Au Bond Formation in [Au(CN)₂]⁻ Oligomers by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy

○Hikaru Kuramochi^{1,2}, Satoshi Takeuchi^{1,2}, Munetaka Iwamura³, Koichi Nozaki³, Tahei Tahara^{1,2}

¹ *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

² *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP), Japan*

³ *Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan*

【Abstract】 Dicyanoaurate ([Au(CN)₂]⁻) oligomers undergo tight Au-Au bond formation in the excited state upon photoexcitation, and thus they have attracted tremendous interests as model systems where the bond formation process can be observed in real time. Previously, we studied excited-state dynamics of [Au(CN)₂]⁻ trimer in aqueous solution by using broadband transient absorption spectroscopy, and proposed that the trimer triplet state undergoes the bent-to-linear structural change with the 2-ps time constant, upon the tight Au-Au bond formation. However, because the electronic spectroscopy is, in principle, not sensitive to the molecular structure, the structural details of the [Au(CN)₂]⁻ trimer during the ultrafast bond-formation process have yet to be examined. Here, we studied ultrafast structural dynamics of the [Au(CN)₂]⁻ trimer by using time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy (TR-ISRS). The data clearly show a temporal upshift of the Au-Au breathing vibration at ~90 cm⁻¹ on the 2-ps time scale, which is attributable to the gradual tightening of the Au-Au bond accompanying the bent-to-linear structural change in the excited triplet state.

【序】 ジシアノ金(I)錯体は水溶液中において金原子間相互作用により会合体を形成する。その結合エネルギーは基底状態では~0.1 eV 程度と弱い、光励起によって生じる励起状態では強い (~1 eV) Au-Au 間結合が生成される [1]。このため光をトリガーとして結合生成過程を実時間追跡出来る可能性を有する系としてジシアノ金(I)錯体会合体は近年注目を集めている。これまでに我々は時間分解吸収分光を用いてジシアノ金(I)錯体 3 量体の励起状態ダイナミクスを研究してきた [2]。得られた時間分解吸収データは項間交差に伴う 0.5 ps での T_n←T₁ 励起状態吸収信号の増大を示したが、興味深いことに 2 ps の時定数で更なる吸収信号の増大が観測された。我々は量子化学計算との比較によってこの過程を Au-Au 間結合生成に伴った bent-to-linear 構造変化に帰属した (Fig. 1A)。一方で最近報告された時間分解 X 線溶液散乱による研究では、会合体の直線化は励起後 500 fs 以内に完了しており、2 ps の過程は Au-Au 間の結合距離の変化を伴った項間交差に由来するという、我々の結論とは異なる見解が得られ議論となっていた。そこで、本研究で我々は時間分解インパルスラマン分光法 (Time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy: TR-ISRS [4-7]) を用い、ジシアノ金(I)錯体 3 量体の結合生成過程における構造ダイナミクスを詳しく検証した。

【実験】 TR-ISRS 実験は 0.1 mol/dm^3 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 水溶液に対して 310 nm の励起光 (450 fs) を用いて行った。励起光から任意の遅延時間 ΔT の後にジシアノ金(I)錯体 3 量体の励起状態吸収 ($T_n \leftarrow T_1$) に共鳴する可視極短パルス ($550\text{-}650 \text{ nm}$, 12 fs) を照射し、インパルス誘導ラマン散乱過程を利用し電子励起状態に核波束運動を誘起した。この核波束運動を時間分解吸収信号のビート成分の形でプローブ光 ($550\text{-}650 \text{ nm}$, 12 fs) を用いて検出し、励起状態の分子振動を時間領域で観測した。

【結果・考察】 Fig. 1B に 0.1 mol/dm^3 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 水溶液から得られた各遅延時刻 ΔT における TR-ISRS 信号を示す。ジシアノ金(I)錯体 3 量体の励起 3 重項状態に由来する単一の低波数振動成分が観測されているが、このデータにおいて注目すべき点は、振動周期が遅延時間 ΔT の増大とともに徐々に変化していく様子が観測されていることであり、振動構造の変化が直接時間領域で見て取れる。これらの時間領域信号をフーリエ変換することで得られた時間分解ラマンスペクトルを Fig. 1C に示す。 90 cm^{-1} 付近にバンドが現れ、これは Au-Au 伸縮振動に帰属されるが、このバンドの波数は $\sim 2 \text{ ps}$ の時定数で約 6 cm^{-1} の高波数シフトを示す。この高波数シフトは量子化学計算により示唆される bent 構造から linear staggered 構造への構造変化に伴う振動数変化とよく一致することから、我々の観測は Au-Au 結合生成に伴って 2 ps で進行する直線形への構造変化過程に対応すると考えられる。講演では結合生成ダイナミクスの濃度依存性・イオン強度依存性などについても詳細に議論する。

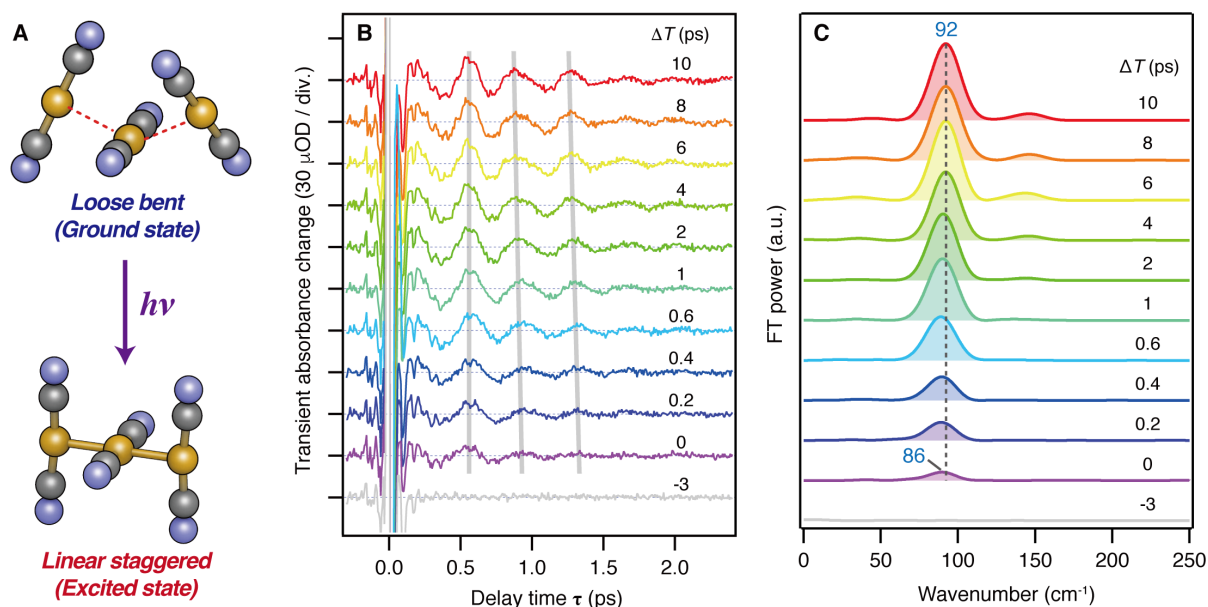


Fig. 1 (A) Schematic illustration of the photo-induced tight bond formation of the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ trimer. (B) TR-ISRS signals of 0.1 mol/dm^3 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ aqueous solution obtained at various ΔT delay times. $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$. Gray, vertical lines indicate the gradual phase shift of the low-frequency vibration. (C) Fourier transform power spectra of the TR-ISRS signals shown in (B).

【参考文献】

- [1] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, and J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11237 (2001).
- [2] M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 538 (2013).
- [3] K. H. Kim *et al.*, *Nature* **518**, 385-389 (2015).
- [4] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).
- [5] H. Kuramochi, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 043107 (2016)
- [6] T. Fujisawa, H. Kuramochi, H. Hosoi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3942 (2016).
- [7] H. Kuramochi, S. Takeuchi, K. Yonezawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, *Nat. Chem.* **9**, 660 (2017).

水の2光子イオン化により発生した電子のダイナミクス：
フェムト秒時間分解マルチチャンネル可視近赤外吸収分光による観測

学習院大・理

○沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一

**Dynamics of electron generated by two-photon ionization of water as
observed by femtosecond time-resolved multichannel visible-nearIR
absorption spectroscopy**

○Shunnosuke Okino, Tomohisa Takaya, Koichi iwata
Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 The electron generated in the solution is stabilized by surround solvent molecules. An absorption band of electron in solvents shifts to near infrared – visible region as solvation proceeds. Here, we measure time-resolved absorption spectra of electrons at the early stage of solvation by a femtosecond time resolved visible-near IR spectrometer with a multichannel detection from 600 to 1000 nm for precisely determining the solvation time following the two-photon ionization of H₂O. We observe an upshift of the electron absorption band with a single time constant of 520 ± 65 fs.

【序】

溶媒分子をイオン化した際に溶液中へ飛び出した電子は、フェムト – ピコ秒の時間をかけて溶媒和される。この電子の状態は、周囲の溶媒分子の配向が作る環境に強く依存することが知られている^[1]。溶媒和電子は、特定の分子の軌道に属することなく一定の範囲に非局在化しており、溶液中における最も単純なアニオン種といえる。

溶媒中にある電子は、その電子の状態に応じた吸光特性を持つ。溶媒和の過程で、電子の吸収帯は近赤外領域から可視域へと大きく移動する。この吸収帯の変化は溶媒和の時間と同期してフェムト – ピコ秒で完結するため、その観測には超高速分光法が有用である。溶媒和電子のフェムト秒時間分解吸収スペクトルは多くの研究例があるものの、特定の波長での時間変化についての報告が多く、マルチチャンネル検出によるスペクトルの一括測定およびその議論の報告はほとんどない。スペクトルの変化は、電子の状態の変化を鋭敏に反映するため、マルチチャンネル測定の結果をもとにしたスペクトルの議論は非常に有用である。我々は、新たに製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計を用いて溶液中に放出された直後の電子の時間分解吸収スペクトルを測定した。

【実験方法】

実験には、フェムト秒時間分解可視近赤外分光光度計^[2]を用いた(Fig.1)。時間分解測定にはポンププローブ法を用いた。光源には Ti:sapphire レーザーおよび再生増幅器の出力を用いた。Ti:sapphire 再生増幅器の基本波(波長 800 nm) を OPA によって波長変換し、シグナル光とレーザー基本波の和周波(波長 500 nm)を発生させ、その第二高調波パルス(波長 250 nm)をポンプ光として用いた。第二高調波発生の際に変換されなかった波長 500 nm のパルス光を取り出し、厚さ 3 mm の sapphire 板に集光することで、600 – 1000 nm の範囲で過渡吸収信号を測定可能なプローブ光を得た。

過渡吸収測定では、ポンプ光とプローブ光をそれぞれ試料の同位置に入射し、試料を透過したプローブ光を分光器に導入して CCD 検出器で検出した。

得られた時間分解スペクトルについて、時間原点の決定と、プローブ光の群速度分散(GVD)の影響の補正とが必要になる。光カーゲート法によって、ポンプ光とプローブ光との相互相関関数を各波長で測定し、補正曲線を導出した。相互相関関数より、装置の応答時間は約 200 fs と見積もられた。

蒸留水をジェットノズルから放出、循環することで液膜を試料部に生成した。この液膜をサンプルとし、 H_2O の 2 光子イオン化によって水中に放出された電子の、時間分解吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】

Fig.2 に、 H_2O の時間分解吸収スペクトルを示す。波長方向のデータ点の間隔は 0.32 nm であり、これはスリット幅よりも著しく小さい。時間-200 – 5000 fs の範囲で 40 fs 間隔の掃引を行い、時間分解スペクトルを測定した。

励起直後、この波長範囲全体において、 H_2O 中に放出された電子に由来する強く幅広い過渡吸収帯を観測した。励起直後には、この吸収帯の長波長側の吸収強度が大きく平坦な形状を示していたが、340 fs 以降に明確な吸収極大が見え始めた。続いて、吸収極大が短波長側に移動し、励起後 980 fs においては、約 750 nm まで移動していた。励起後 3000 fs になると、吸収極大の位置は 720 nm 付近となりそれ以降ほとんど移動しなくなった。720 nm(=1.72 eV)は、完全に溶媒和された電子が持つ吸収帯の位置だと報告されている。吸収帯が明確になった 300 fs 以降における吸収極大の位置の時間変化を解析したところ、1 つの指数関数で非常によく近似できた。移動の時定数は 520 ± 65 fs となった。

我々は H_2O を二光子イオン化し、マルチチャンネル検出によって 600 から 1000 nm の吸収スペクトルを波長領域の一括測定することで、電子が生成してから 500 fs 以内の時間領域における時間分解吸収スペクトルを観測した。この時間領域での電子の溶媒和過程の詳細を明らかにするための基盤となる実験データを得ることができた。

【参考文献】

- [1] Robert R. Hentz, Geraldine A. Kenny-Wallace, *J. Phys. Chem.* **78**, 514 (1974).
 [2] 沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一, 第10回分子科学討論会, 3P031(2016).

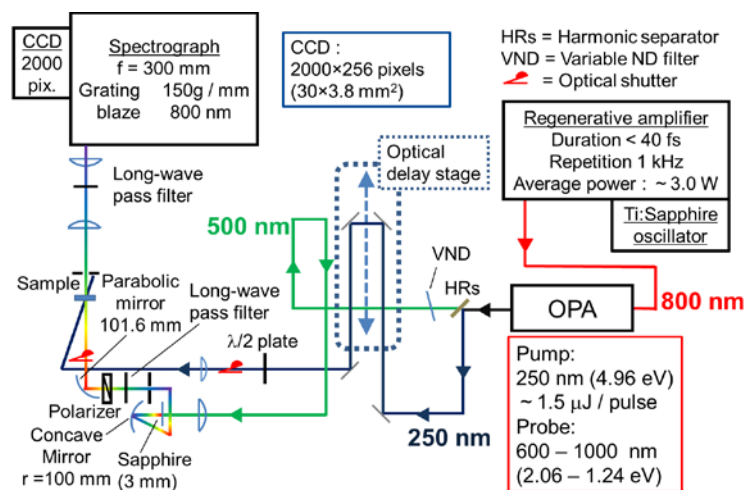


Fig. 1. Block diagram of femtosecond time-resolved VIS-NIR spectrometer.

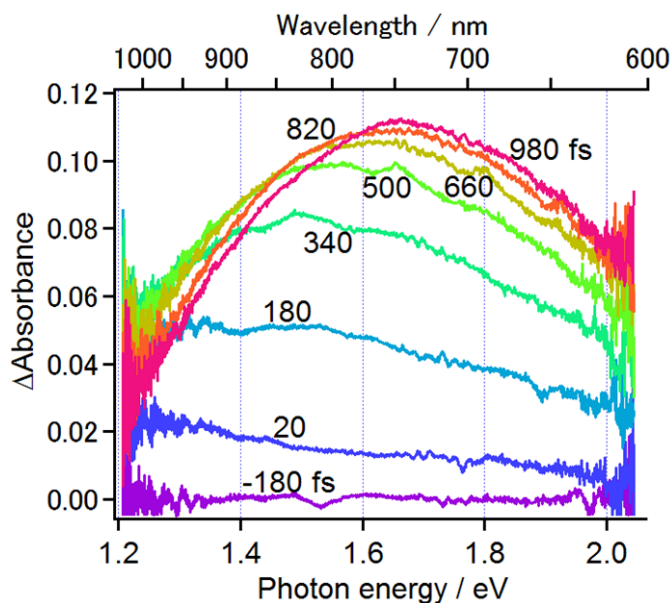


Fig. 2. Time-resolved absorption spectra of hydrated electron generated by two-photon ionization of H_2O .

特異な化学反応場としての脂質二重膜-時間分解分光法による特性評価

学習院大理

○岩田耕一

Lipid bilayer membrane as peculiar field for chemical reactions - characterization with time-resolved spectroscopies

○Koichi Iwata

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 The lipid bilayer membrane is a major constituent of biomembranes, where a large number of biochemical reactions proceed. The lipid bilayer membranes, however, have peculiar characters as a field of chemical reactions. Their thickness is several nanometers, or the length of two lipid molecules, with the hydrophobic interior sandwiched by the polar head groups and the water layer outside. We examine the characters of the lipid bilayer membranes by using time-resolved spectroscopies. We solubilize *trans*-stilbene as a fluorescence probe in liposome lipid bilayer membranes formed by a single phosphatidylcholine with a diameter of 100 nm. The rate of its photoisomerization reaction in the fluorescent excited state observed with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy reveals that there are two domains with the viscosity values different by several tens of times in the liposome lipid bilayer membranes. The thermal diffusivity and polarity of the membranes are also evaluated with time-resolved Raman spectroscopy and time-resolved near-infrared absorption spectroscopy.

【序】 脂質二重膜は、細胞膜の主要な構成要素である。多くの重要な生化学反応が、脂質二重膜の内部あるいはその近傍で進行する。しかし、この脂質二重膜は化学反応の場としては特異な存在である。脂質二重膜の厚さはリン脂質分子2個分に相当する数ナノメートルしかないが、膜の内部は疎水的であり、外部は水相である。水の中に油の擬2次元構造が形成されていることになる。いうまでもなく、化学反応の媒体としての水と油は正反対といってもよい程に大きく異なる特性を持っている。脂質二重膜が、タンパク質や核酸とは異なり、化学結合ではなく分子間力によって形成された構造体であることも注目し得る。細胞膜とその近傍で進行する生化学反応が、水溶液中に浮かぶ脂質分子の集合体といえる脂質二重膜の化学的特性をどのように活用しているのかを明らかにすることは、興味深い研究課題である。

「脂質ラフト」は、細胞膜の構造を説明するための強力なモデルである。脂質ラフトモデルでは、細胞膜を構成する脂質二重膜が均質ではなく、高密度のラフト構造が低密度の非ラフト構造の中に混在していることを想定している。

細胞膜におけるラフト構造を

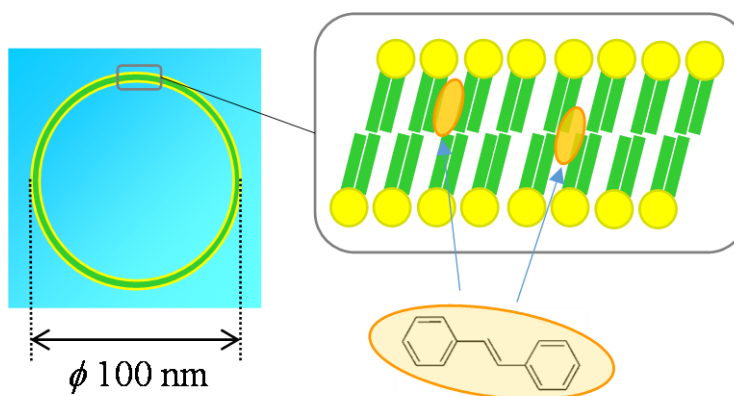


Fig. 1. Probe molecule solubilized in liposome lipid bilayer membrane.

実験的に検証することは、現代の分子科学にとって重要で魅力ある問題といえる。

われわれは最近、脂質二重膜を対象としていくつかの時間分解分光法による測定を行い、その結果をもとに化学反応場としての脂質二重膜の特性を議論してきた。本講演では、これらの研究の結果を報告したい。

【方法】 人工脂質二重膜を対象とした実験では、6種類のホスファチジルコリン (DLPC, DMPC, DPPC, DSPC, DOPC, egg-PC) のいずれかから直径 100 nm の単層リポソームを調製して、その脂質二重膜中に分光測定の対象となるプローブ分子を可溶化した。天然の細胞膜を対象とした実験では、HeLa 細胞の細胞膜中にプローブ分子を可溶化した。ピコ秒時間分解けい光分光法 [1,2]、ピコ秒時間分解ラマン分光法 [3]、およびフェムト秒時間分解近赤外分光法 [4]による分光測定を行って、これらの脂質二重膜における粘度や熱拡散定数、および極性を評価した。

【結果・考察】 時間分解けい光分光測定のプローブ分子として、*trans*-スチルベンとその誘導体を用いた。これらのプローブ分子を用いると、けい光寿命の測定からスチルベン部位の光異性化反応の速度定数を算出できる。算出された測定定数から、スチルベン部位周囲の粘度を推定することができる。*trans*-スチルベンを人工脂質二重膜に可溶化して時間分解けい光スペクトルを測定すると、スチルベンのけい光減衰曲線が単一指数関数減衰では再現できず、実測の再現には二重指数関数が必要なことが分かった。この結果は、単一のホスファチジルコリンから成るリポソーム脂質二重膜中に粘度が数十倍異なる2種類の領域が混在することを意味する [1,2]。ただし、*trans*-スチルベンを脂質二重膜中に可溶化する実験では、膜中でのスチルベンの深さを制御できない。脂質二重膜の一定の深さでの粘度を測定するために、スチルベンと極性基がスペーサーで連結された一群のプローブ分子を中村浩之教授（東工大）のグループと共同で開発した。この新たなけい光プローブを利用した測定によって、スチルベンのけい光が膜中の一定の深さにおいても二重指数関数によって減衰することが分かった。この結果は、脂質二重膜の面内方向に粘度の不均一性があることを示す。直径 100 nm のリポソーム脂質二重膜の面内方向に粘度が異なる2種類の領域が存在することが強く示唆された。

実際の細胞膜における粘度を評価するために、申恵媛准教授（京大）と共同で HeLa 細胞の細胞膜中に可溶化した *trans*-4-ヒドロキシスチルベンの時間分解けい光スペクトルを測定した。この測定から、細胞膜中にも粘度が数十倍程度異なる複数の領域が存在することが明らかになった。この結論は、細胞膜における脂質ラフトの存在と矛盾しない。

ピコ秒時間分解ラマン分光法によって脂質二重膜の熱拡散定数を評価すると、液晶相の膜の方がゲル相の膜よりも大きな熱拡散定数を示すことが明らかになった。フェムト秒時間分解近赤外分光測定からは、脂質二重膜中に可溶化した 9,9'-ビアントリルの光誘起分子内電荷移動反応が複数の速度定数で進行することが明らかになった。講演ではこれらの実験の結果についても報告して、その結果にもとづいて脂質二重膜の特性について議論する。

【謝辞】 すべての共同研究者の方々に深く感謝する。

【参考文献】

- [1] Y. Nojima and K. Iwata, Chem. Asian J. **6**, 1817 (2011).
- [2] Y. Nojima and K. Iwata, J. Phys. Chem. B, **118**, 8631 (2014).
- [3] K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura and H. Hamaguchi, J. Chem. Phys. **136**, 104504 (2012).
- [4] T. Takaya and K. Iwata, Analyst **141**, 4283 (2016).